

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-312418

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
C 3 0 B 29/40	5 0 2		C 3 0 B 29/40	5 0 2 B
H 0 1 L 27/12			H 0 1 L 27/12	S

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-150271

(22)出願日 平成8年(1996)5月21日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 山崎 史郎

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤谷 修

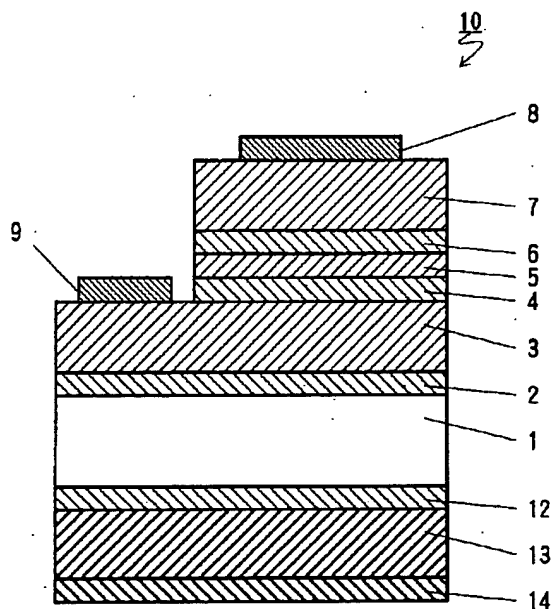
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3族窒化物半導体素子

(57)【要約】

【課題】素子特性や信頼性に優れた半導体素子を提供すること。

【解決手段】発光ダイオード10は、サファイア基板1上に順に0.05 μ mのAlNバッファ層2、膜厚約2.5 μ m、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコン(Si)ドーパGaNから成る高キャリア濃度n⁺層3、膜厚約0.5 μ m、電子濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のSiドーパの $(\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1})_{y1}\text{In}_{1-y1}\text{N}$ から成るn層4、膜厚約0.05 μ m、 $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ から成る活性層5、膜厚約1.0 μ m、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウム(Mg)ドーパの $(\text{Al}_{x3}\text{G}_{a1-x3})_{y3}\text{In}_{1-y3}\text{N}$ から成るp層6、膜厚約0.2 μ m、ホール濃度 $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のMgドーパのGaNから成るコンタクト層7が形成されている。そして、コンタクト層7とn⁺層3とに接続する金属電極8と9がそれぞれ形成されている。基板1の裏面には、膜厚0.05 μ mのAlNの裏面バッファ層12、膜厚約4.3 μ mのGaNの裏面GaN層13、膜厚0.15 μ mのSiO₂層14が順に形成されている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体または絶縁体からなる基板と、その上に形成された少なくとも1層の3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)から成る素子層と、前記基板において前記素子層が形成されている面と反対側の面に形成された少なくとも1層の半導体または絶縁体からなる裏面層を有することを特徴とする半導体素子。

【請求項2】 前記素子層が3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)から成る発光素子を有することを特徴とする請求項1に記載の半導体素子。

【請求項3】 前記裏面層が3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)から成る層を有することを特徴とする請求項1に記載の半導体素子。

【請求項4】 前記基板がサファイアもしくは炭化珪素であることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子。

【請求項5】 前記基板の厚さが30~300 μm であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は3族窒化物半導体を用いた半導体素子に関する。特に、素子特性や信頼性に優れた半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、青色や短波長領域の発光素子の材料としてAlGaInN系の化合物半導体を用いたものが知られている。その化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色及び緑色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】最近、AlGaInN系半導体においても、Mgをドーピングして電子線を照射したり、熱処理によりp型化できることが明らかになった。この結果、従来のn層と半絶縁層(i層)とを接合させたMIS型構造に換えて、AlGaInNのp層と、ZnドーピングのInGaInNの発光層と、AlGaInNのn層とを用いたダブルヘテロ構造あるいは単一量子井戸構造の半導体素子が提案されている。

【0004】上記構造を有する半導体素子のAlGaInN系半導体は、有機金属化合物気相成長法あるいは分子線成長法等によるエピタキシャル成長により、半導体または絶縁体基板上に形成されている。

【0005】理想的には、基板として、格子定数および熱膨張係数がAlGaInN系半導体とほぼ一致し、且つ、エピタキシャル成長時の高温化でも安定した材料が適当である。その観点からは基板に、素子層と同一材料のAlGaInN系半導体を用いるのが最適である。しかし実際には、基板として利用できる程大面積のAlGaInN系半導体の単結晶を得ることは、構成元素の窒素の平衡蒸気圧が極めて高いため困難である。しかもその他の材料にお

2

ても、格子定数および熱膨張係数がAlGaInN系半導体と近く、且つ、エピタキシャル成長時の高温化でも安定したものは見つからない。そこで従来の発光ダイオード20は、図5に示すように、AlGaInN系半導体と格子定数および熱膨張係数が異なるサファイア21あるいは炭化珪素などを基板上に、順次、バッファ層22、GaInのn層23、GaInのn層24、InGaInの活性層25、AlGaInNのp層26、GaInのコンタクト層27、電極層28、29を形成したものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが上記の素子では製作時に、高温でのAlGaInN系半導体のエピタキシャル成長終了後、室温まで温度を下げる過程において、基板とAlGaInN系半導体との熱膨張係数の違いにより、熱応力が発生する。この熱応力により、基板あるいはAlGaInN系半導体には結晶欠陥やクラック、又反りが発生しやすくすなり問題が生じる。

【0007】このような結晶欠陥やクラックの発生は、素子の電気的特性を悪化させ、歩留りを大きく減じる原因となる。更には、素子の劣化を引き起こし素子寿命を短くしてしまう。

【0008】また反りの発生は、素子作製時のエッチングや電極形成などの微細加工の精度を低下させて素子特性を悪くしたり、素子の電極や保護膜が剥がれやすくなり信頼性を低下させる要因となる。更に、発光素子がレーザの場合には、発光層の両端面を鏡面として光共振器を構成して、誘導放出により光増幅を行っているが、発光層での反りの発生は光の損失を大きくし、光の増幅利得が低下することにもなる。

【0009】そこで本発明の目的は、結晶欠陥やクラックが発生せず且つ反りがなく、結果として素子特性や信頼性に優れた3族窒化物半導体素子を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】第1の発明の特徴は、半導体または絶縁体からなる基板と、その上に形成された少なくとも1層の3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)から成る素子層と、基板において素子層が形成されている面と反対側の面に形成された少なくとも1層の半導体または絶縁体からなる裏面層を有することを特徴とする。第2の発明の特徴は、素子層が3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)から成る発光素子を有することである。

【0011】第3の発明の特徴は、裏面層が3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)から成る層を有することである。第4の発明の特徴は、基板がサファイアもしくは炭化珪素であることである。第5の発明の特徴は、基板の厚さが30~300 μm であることである。

【0012】

【発明の作用及び効果】上記の素子で、素子層が形成されている面と反対側の基板面に裏面層を形成し、この裏面層の膜厚や層構造、成膜温度等を調整することで、素子層にかかる熱応力を低減し、且つ素子の反りをなくすることができる。その結果、半導体素子の基板や素子層における結晶欠陥やクラックの発生が抑えられ、素子層の電気的特性が向上し、歩留りを良くすることができる。また素子の劣化が殆どなくなり寿命が長くなる。更に、熱応力により発生する反りがなくなるため、素子作製時の微細加工の不具合や電極や保護膜のはがれ等がなく、素子特性や信頼性に優れる。更に、発光素子の発光層の反りがないうえに、両端面の鏡面の平行度が高くなると共に光の損失が少なくなる。従って、発光層の端面を鏡面とした共振器構造を作製することが容易となり、誘導放出による光の増幅利得を大きくでき、高密度の光出力が得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。なお本発明は下記実施例に限定されるものではない。

第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に0.05 μ mのAlNバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.5 μ m、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコン(Si)ドーパGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層3、膜厚約0.5 μ m、電子濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のシリコン(Si)ドーパの $(\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1})_{y1}\text{In}_{1-y1}\text{N}$ から成る高キャリア濃度 n 層4、膜厚約0.05 μ m、 $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ から成り、シリコン(Si)と亜鉛(Zn)が、それぞれ、 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ に添加された活性層5、膜厚約1.0 μ m、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウム(Mg)ドーパの $(\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{1-x3})_{y3}\text{In}_{1-y3}\text{N}$ から成るp層6、膜厚約0.2 μ m、ホール濃度 $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウム(Mg)ドーパのGaNから成るコンタクト層7が形成されている。更に、コンタクト層7に接続する金属電極8と n^+ 層3に接続する金属電極9が形成されている。そしてサファイア基板の裏面には、基板に近い方から順に、0.05 μ mのAlNの裏面バッファ層12、膜厚約4.3 μ mのGa

Nからなる裏面GaN層13と膜厚約0.15 μ mのSiO₂層14が形成されている。

【0014】尚、素子層はバッファ層2、 n^+ 層3、 n 層4、活性層5、p層6、コンタクト層7で構成されており、裏面層は裏面バッファ層12および裏面GaN層13およびSiO₂層14で構成されている。

【0015】次に、この構造の半導体素子の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属

リアガス(H₂)、トリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃) (以下「TMA」と記す)、トリメチルインジウム(In(CH₃)₃) (以下「TMI」と記す)、シラン(SiH₄)、ジエチル亜鉛(Zn(C₂H₅)₂) (以下、「DEZ」と記す)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C₅H₅)₂) (以下「CP₂Mg」と記す)である。

【0016】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とし、表裏両面が鏡面仕上げされた厚さ30～300 μ mの単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに、裏面を上にして装着する。次に、常圧でH₂を流速2 liter/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1をベーキングした。

【0017】次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMAを 1.8×10^{-5} モル/分で約90秒間供給してAlNの裏面バッファ層12を約0.05 μ mの厚さに形成した。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分で約7分間導入し、膜厚約4.3 μ mの裏面GaN層13を形成した。次に裏面GaN層13の上にプラズマCVD法によりSiO₂層14を0.15 μ mの厚さに形成し、図2に示すような構造を得た。

【0018】次に、上記試料を再度MOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに、今度は表面を上にして装着した。続いて、常圧でH₂を流速2 liter/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1をベーキングした。次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMAを 1.8×10^{-5} モル/分で約90秒間供給してAlNのバッファ層2が約0.05 μ mの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、H₂ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを 20×10^{-8} モル/分で40分導入し、膜厚約2.5 μ m、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコン(Si)ドーパGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層3を形成した。

【0019】上記の高キャリア濃度 n^+ 層3を形成した後、続いて温度を1150℃に保持し、N₂又はH₂を10 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、H₂ガスのより0.86ppmに希釈されたシランを 1×10^{-8} モル/分で7分導入し、膜厚約0.5 μ m、濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のシリコンドーパのGaNから成る n 層4を形成した。

【0020】続いて、温度を850℃に保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.53×10^{-4} モル/分、TMIを 0.02×10^{-4} モル/分、H₂で0.86ppmに希釈されたシランを 10×10^{-8} モル/分、DEZを 2×10^{-4} モル/分で7分間導入し、膜厚約0.05 μ mのIn_{0.08}Ga

5

0.92N から成る活性層5を形成した。この活性層5のSi、Zn濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、キャリア濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0021】続いて、温度を1100℃に保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分で60分間導入し、膜厚約1.0 μmのマグネシウム(Mg)ドーパのAl_{0.08}Ga_{0.92}N から成るp層6を形成した。p層6のマグネシウム濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層6は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。次に、温度を1100℃に保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分で4分間導入し、膜厚約0.2 μmのマグネシウム(Mg)ドーパのGa_{0.98}N から成るコンタクト層7を形成した。コンタクト層7のマグネシウム濃度は $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、コンタクト層7は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0022】次に、電子線照射装置を用いて、コンタクト層7及びp層6に様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧約10KV、資料電流1 μA、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60 μm φ、真空度 5.0×10^{-5} Torrである。この電子線の照射により、コンタクト層7及びp層6は、それぞれ、ホール濃度 $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率2 Ωcm、0.8 Ωcmのp伝導型半導体となった。このようにして、図3に示すような多層構造のウエハが得られた。

【0023】続いて図4に示すように、電極9の形成のために、その部分に該当するコンタクト層7、p層6、活性層5、n層4の一部分を、エッチングにより除去した。次に、試料の上全面に、様にニッケル(Ni)を蒸着し、フォトレジストの塗布、フォトリソグラフィ工程、エッチング工程を経て、コンタクト層7及びn⁺層3の電極8、9をそれぞれ形成した。その後、上記のごとく処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示す構造の発光ダイオードを得た。この発光ダイオード10は駆動電流20mAで発光ピーク波長430 nm、発光強度1000mcdであった。

【0024】次に裏面層を形成した場合と形成しない場合の、試料の反りの測定結果について説明する。図6は裏面層を形成しない場合、図7は裏面層を形成した場合の試料の反りを示している。裏面層を形成しない場合は試料が大きく反っていることが分かる。このような反りは熱応力、特に素子層と基板との界面での応力を増大さ

6

せ、結晶欠陥やクラックが発生しやすく、素子特性に悪影響を及ぼす。図7に示すように、裏面層を形成することでこのような反りはほとんどなくなり、結晶欠陥やクラックの発生を抑えることができる。

【0025】尚、本実施例では、活性層5には単層を用いたが、代わりに単一量子井戸構造あるいは多重量子井戸構造を用いても良い。また裏面層にはGa_{0.98}Nを用いたが、AlGaInN、GaAsやSi、ZnO等の半導体、更に、SiO₂やSi₃N₄等の絶縁体を用いても良い。

【0026】更に、基板としてはサファイアや炭化珪素を好ましく用いることができるが、ZnOやMgAl₂O₄も用いることができる。また、基板の厚さは30~300 μmが望ましい。300 μmより厚いと各素子の切断がしにくく、30 μmより薄いと機械的強度が小さく取扱が困難である。上記実施例は発光ダイオードについて説明したが、レーザダイオード、光電気変換素子、FETやその他の半導体素子にも応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】従来の発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図6】裏面層を形成しない場合の試料の反りを測定した測定図。

【図7】裏面層を形成した場合の試料の反りを測定した測定図。

【符号の説明】

10…発光ダイオード

1…サファイア基板

2…バッファ層

3…高キャリア濃度n⁺ Ga_{0.98}N層

4…Ga_{0.98}N層

5…活性層

6…p層

7…コンタクト層

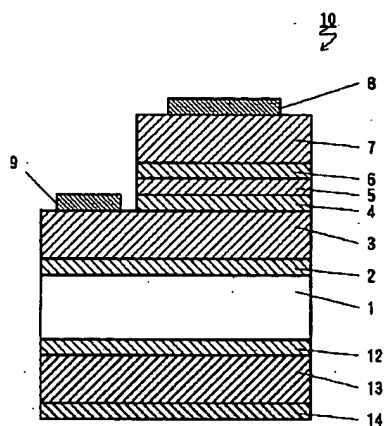
8、9…金属電極

12…裏面バッファ層

13…裏面Ga_{0.98}N層

14…SiO₂層

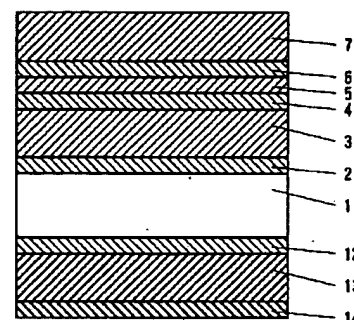
【図1】



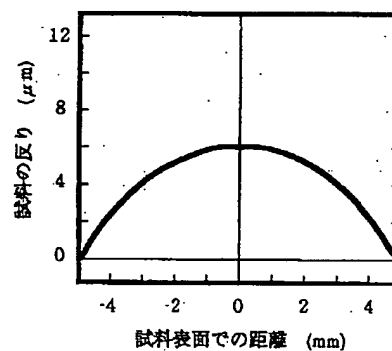
【図2】



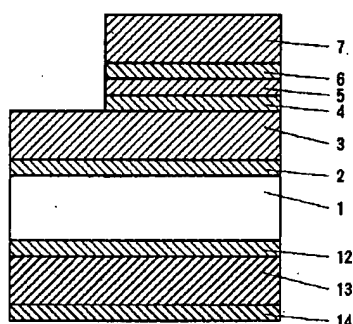
【図3】



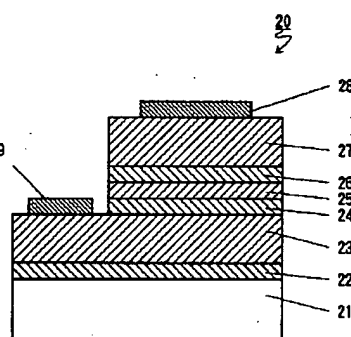
【図6】



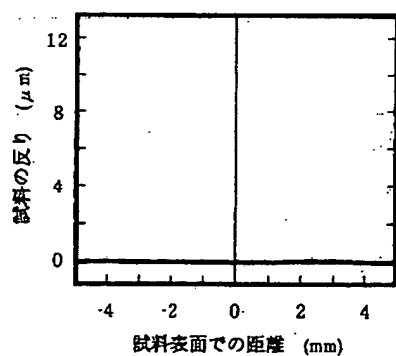
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 永井 誠二

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小澤 隆弘

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

DERWENT-ACC-NO: 1998-074157

DERWENT-WEEK: 199807

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gp.III nitride semiconductor
elements for e.g laser diodes and photoelectric transducers
- containing one or more layers of cpd. of
aluminium-gallium-indium nitride
cpd.

PATENT-ASSIGNEE: TOYODA GOSEI KK[TOZA] , TOYOTA CHUO
KENKYUSHO KK[TOYW]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0150271 (May 21, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 09312418 A		December 2, 1997	N/A
005	H01L 033/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 09312418A	N/A	
1996JP-0150271	May 21, 1996	

INT-CL (IPC): C30B029/40, H01L027/12 , H01L033/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09312418A

BASIC-ABSTRACT:

A new semiconductor element comprises a semiconductor or insulator substrate, an element layer consisting of at least one layer of $\text{Al}(x)\text{Ga}(y)\text{In}(1-x-y)\text{N}$ (I) ($x = 0-1$, $y = 0-1$, $x+y = 0-1$) which is formed on the substrate, and a rear face

layer consisting of at least one semiconductor or insulator layer which is formed on the opposite face to the one on which the element layer is formed.

USE - For blue or green colour light emitting laser diodes, photo-electric transducers, or FET's.

ADVANTAGE - Thermal stress is reduced by regulating the thickness or structure of the rear face layer, so that the semiconductor element is less curved and defects or cracks are not easy to develop.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/7

DERWENT-CLASS: L03 U12 U13

CPI-CODES: L04-A02D;

EPI-CODES: U12-A01; U13-D07;